

Utjecaj materijala elektroda i pH otopine na uklanjanje boje Crystal Violet

Knezović, Maja

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:588110>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ MATERIJALA ELEKTRODA I pH OTOPINE NA
UKLANJANJE BOJE CRYSTAL VIOLET**

ZAVRŠNI RAD

MAJA KNEZOVIĆ

Matični broj: 1401

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ MATERIJALA ELEKTRODA I pH OTOPINE NA
UKLANJANJE BOJE CRYSTAL VIOLET

ZAVRŠNI RAD

MAJA KNEZOVIĆ

Matični broj: 1401

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

**EFFECT OF ELECTRODE MATERIAL AND SOLUTION pH FOR
CRYSTAL VIOLET DYE REMOVAL**

BACHELOR THESIS

MAJA KNEZOVIĆ

PARENT NUMBER: 1401

SPLIT, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Prijediplomski studij kemijske tehnologije: kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Mentor: Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Komentor:

UTJECAJ MATERIJALA ELEKTRODA I pH OTOPINE NA UKLANJANJE BOJE CRYSTAL VIOLET

Maja Knezović, 1401

Sažetak:

U radu je ispitan utjecaj različitih metala (Al legure AA 2007, brodskog čelika i Zn) na proces uklanjanja boje Crystal Violet (CV) pri različitim početnim pH vrijednostima otopine (pH = 3,2, 5,5 i 7). Odvijanjem postupka elektrokoagulacije (EK) dolazi do porasta temperature i pH otopine. Najmanji porast temperature dobiven je s elektrodama od brodskog čelika, a najveći porast s elektrodama od Zn. Najmanje promjene pH otopine uočene su pri upotrebi Al-elektroda, dok su najveće promjene pH dobivene ispitivanjem sa Zn elektrodama. Vodljivost otopine ne mijenja se značajno tijekom provedbe procesa EK neovisno o pH medija i o materijalu elektrode. Najveća djelotvornost uklanjanja boje CV elektrokoagulacijom dobivena je upotrebom elektroda od brodskog čelika (preko 90 %) neovisno o pH, uz postizanje visokih postotaka uklanjanja već nakon 15 minuta. Najmanja djelotvornost uklanjanja postignuta je s elektrodama od Zn. Najmanji gubitak mase anoda dobiven je za Al-anode, dok je najveći gubitak mase dobiven za Zn anode. Ispitivanjem stanja površine anoda optičkim mikroskopom utvrđeno je da je kod Al i brodskog čelika uz opće otapanje anoda prisutna i oštećenja uzrokovana lokaliziranim oblicima korozije, dok su kod Zn anoda, uslijed intenzivnog općeg otapanja vidljive granice zrna.

Ključne riječi: elektrokoagulacija, metalne elektrode, Crystal Violet boja, otpadne vode, pH otopine

Rad sadrži: 35 stranica, 27 slika, 7 tablica, 39 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović

predsjednik

2. prof. dr. sc. Senka Gudić

član

3. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Study of chemical technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Ladislav Vrsalović, PhD, Full Professor
Co-supervisor:

EFFECT OF ELECTRODE MATERIAL AND SOLUTION pH FOR CRYSTAL VIOLET DYE REMOVAL

Maja Knezović, 1401

Abstract:

These studies investigated the influence of different metals (Al alloy AA 2007, shipbuilding steel, and Zn) on the electrocoagulation process (EC) for Crystal Violet dye (CV) removal at different initial solution pH values (pH = 3.2, 5.5, and 7). As the electrocoagulation process progresses, the temperature and pH of the solution increase. The lowest temperature increase was obtained with electrodes made of shipbuilding steel, and the highest with electrodes made of Zn. The lowest pH changes in the solution were observed when Al electrodes were used, while the highest pH changes were obtained during the tests with Zn electrodes. The conductivity of the solution does not change significantly during the EC process, regardless of the pH of the medium and the material of the electrode. The highest efficiency of CV dye removal by electrocoagulation was obtained using shipbuilding steel electrodes (over 90%) regardless of pH, with high percentages of removal achieved after only 15 minutes. The lowest removal efficiency was achieved with Zn electrodes.

The lowest mass loss of the anodes was found with Al anodes, while the highest mass loss was found with Zn anodes. Examination of the condition of the anode surface with an optical microscope revealed that, in addition to the general dissolution of the anode, damage due to localized forms of corrosion was present in Al and shipbuilding steel, while grain boundaries were visible in Zn anodes due to intense general dissolution.

Keywords: electrocoagulation, metallic electrodes, Crystal Violet dye, wastewater, solution pH

Thesis contains: 35 pages, 27 figures, 7 tables, 39 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

- | | |
|---------------------------------------------------|--------------|
| 1. Nediljka Vukojević Medvidović, PhD, full Prof. | chair person |
| 2. Senka Gudić, PhD, PhD, full Prof. | member |
| 3. Ladislav Vrsalović, PhD, full Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen u Splitu na Kemijsko-tehnološkom fakultetu na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, pod mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića, u razdoblju od travnja do rujna 2023. godine

Zahvala

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na uloženom trudu te na prenesenom znanju prilikom izrade ovog završnog rada.

Također želim se zahvaliti prof. dr. sc. Senki Gudić, prof. dr. sc. Nediljki Vukojević Medvidović te kolegicama Boženi Kordić i Slivii Ivančić na samoj pomoći, uloženom trudu i pozitivnoj energiji uslijed provođenja pri izradi eksperimentalnog dijela.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Provesti postupak uklanjanja boje Crystal Violet iz vodene otopine metodom elektrokoagulacije s elektrodama izrađenim od aluminijske legure AA 2007, brodskog čelika i cinka. Ispitivanjima ustanoviti utjecaj pH otopine na djelotvornost uklanjanja boje, provođenjem eksperimenata pri početnoj vrijednosti pH od 3,2, 5,5 i 7. Tijekom procesa pratiti procesne parametre kao što su temperatura, pH, električna provodljivost otopine, koncentracija CV boje u otopini, kao i promjenu mase katode i anode. Pomoću optičkog mikroskopa odrediti stanje površina elektroda nakon provedenog postupka elektrokoagulacije.

SAŽETAK

U radu je ispitan utjecaj različitih metala (Al legure AA 2007, brodskog čelika i Zn) na proces uklanjanja boje Crystal violet (CV) pri različitim početnim pH vrijednostima otopine (pH = 3,2, 5,5 i 7). Odvijanjem postupka elektrokoagulacije (EK) dolazi do porasta temperature i pH otopine. Najmanji porast temperature dobiven je s elektrodama od brodskog čelika, a najveći porast s elektrodama od Zn. Najmanje promjene pH otopine uočene su pri upotrebi Al-elektroda, dok su najveće promjene pH dobivene ispitivanjem sa Zn elektrodama. Vodljivost otopine ne mijenja se značajno tijekom provedbe procesa EK neovisno o pH medija i o materijalu elektrode. Najveća djelotvornost uklanjanja boje CV elektrokoagulacijom dobivena je upotrebom elektroda od brodskog čelika (preko 90 %) neovisno o pH, uz postizanje visokih postotaka uklanjanja već nakon 15 minuta. Najmanja djelotvornost uklanjanja postignuta je s elektrodama od Zn.

Najmanji gubitak mase anoda dobiven je za Al-anode, dok je najveći gubitak mase dobiven za Zn anode. Ispitivanjem stanja površine anoda optičkim mikroskopom utvrđeno je da je kod Al i brodskog čelika uz opće otapanje anoda prisutna i oštećenja uzrokovana lokaliziranim oblicima korozije, dok su kod Zn anoda, uslijed intenzivnog općeg otapanja vidljive granice zrna.

ABSTRACT

These studies investigated the influence of different metals (Al alloy AA 2007, shipbuilding steel, and Zn) on the electrocoagulation process (EC) for Crystal violet dye (CV) removal at different initial solution pH values (pH = 3.2, 5.5, and 7). As the electrocoagulation process progresses, the temperature and pH of the solution increase. The lowest temperature increase was obtained with electrodes made of shipbuilding steel, and the highest with electrodes made of Zn. The lowest pH changes in the solution were observed when Al electrodes were used, while the highest pH changes were obtained during the tests with Zn electrodes. The conductivity of the solution does not change significantly during the EC process, regardless of the pH of the medium and the material of the electrode. The highest efficiency of CV dye removal by electrocoagulation was obtained using shipbuilding steel electrodes (over 90%) regardless of pH, with high percentages of removal achieved after only 15 minutes. The lowest removal efficiency was achieved with Zn electrodes.

The lowest mass loss of the anodes was found with Al anodes, while the highest mass loss was found with Zn anodes. Examination of the condition of the anode surface with an optical microscope revealed that, in addition to the general dissolution of the anode, damage due to localized forms of corrosion was present in Al and shipbuilding steel, while grain boundaries were visible in Zn anodes due to intense general dissolution.

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	3
1.1. Azo-boje.....	3
1.1.1. Sinteza azo-boja.....	6
1.1.2. Utjecaj azo-boja na zdravlje i okoliš.....	6
1.2. Elektrokoagulacija.....	7
1.3. Metali kao elektrodni materijali u procesu elektrokoagulacije	11
1.3.1. Aluminij.....	11
1.3.3. Cink.....	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3. REZULATI.....	19
4. RASPRAVA.....	26
5. ZAKLJUČCI	30
6. LITERATURA.....	32

UVOD

Sve veća pozornost pridaje se kontaminaciji vode azo-bojama koje mogu biti vrlo toksične, uzrokovati iritacije respiratornog sustava te imaju također i kancerogeni učinak.¹⁻⁴ Velike ekološke probleme uzrokuje tekstilna industrija koja je jedna od glavnih izvora onečišćenja otpadnih voda različitim vrstama organskih boja.¹ Azo-boje sadrže stabilnu strukturu benzenskog prstena, funkcionalne skupine sulfonata, hidroksilne ili karboksilne skupine što otežava samu obradu otpadnih voda. Utječu na kvalitetu podzemnih i površinskih voda tj. na koncentraciju ukupnog organskog ugljika, na biokemijsku potrošnju kisika (BPK), kemijsku potrošnju kisika (KPK), salinitet te pH. Otpadne vode onečišćene azo-bojama koje se izlijevaju u prirodne vodotokove, dovode do lokalne obojenosti rijeka i jezera ukoliko su u njih ispuštene, blokiraju sunčevu svjetlost čime se sprječava rast i razvoj vodenog svijeta, te uzrokuju različita oboljenja vodenih organizama.^{2,3-5}

Postoje različite podjele azo-boja. Možemo ih podijeliti na azo-boje koje se otapaju u vodi (bazične, kisele, reaktivne...), koje se ne otapaju u vodi (pigmentne, disperzne, redukcijske...) i one koje se grade na vlaknu (npr. bojila za fotografije u boji).¹ Tekstilne otpadne vode su jedne od najzagađenijih vrsta otpadnih voda zbog intenzivne boje, velike količine suspendiranih čvrstih tvari i velike količine iona teških metala. Iz navedenih razloga, otpadna voda koja se ispušta u okoliš mora proći odgovarajuću obradu kako bi se postotak štetnih tvari smanjio na zakonski dopuštene granice.

Elektrokemijske metode se često koriste za uklanjanje azo-boja iz otpadnih voda zbog svoje visoke učinkovitosti, jednostavnosti izvedbe te relativno male potrošnje energije. Glavni elektrokemijski procesi obrade otpadnih voda uključuju anodnu (elektrokemijsku) oksidaciju, katodnu redukciju, elektrokoagulaciju, elektroflotaciju (EF) i elektrodijalizu (ED). Sve ove metode mogu se koristiti kao neovisni procesi obrade, ili u kombinaciji s drugim tehnologijama (kemijskim, fizikalnim i biološkim), kao glavni proces obrade ili kao predtretman ili naknadni tretman obrade voda. Štoviše, obrada vode elektrokemijskim metodama može se provoditi kontinuirano ili diskontinuirano.⁶

Elektrokoagulacija je proces pri kojoj se za postupak flokulacije i koagulacije oslobađaju kationi iz žrtvujućih anoda pod utjecajem električne struje. Uključuje „in situ“ koagulaciju i flokulaciju koloida te mnoge fizikalne i kemijske mehanizme.¹ Materijali elektrode koji se najčešće koriste u procesu elektrokoagulacije su aluminij i njegove legure, željezo i/ili različite vrste čelika, cink i titanija. U ovom radu ispitana je

učinkovitost uklanjanja Crystal Violet boje iz „simulirano onečišćene“ vodene otopine boje Crystal Violet metodom elektrokoagulacije primjenjujući različite metalne anode pri različitim pH vrijednostima otopine.

1. OPĆI DIO

1.1. Azo-boje

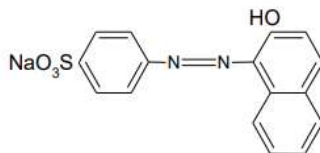
Azo-boje ubrajamo u jedne od najznačajnijih i najraznovrsnijih umjetnih boja (oko 2000 različitih spojeva) koje imaju široku industrijsku primjenu. Karakterizira ju jedna ili više dušikovih veza (-N=N-) između aromatskih prstenova, uz prisutnost sulfonskih, auksokromnih, hidroksilnih ili amino skupina.² Aromatski azo spojevi (R=R'= aromatski) obično su stabilni i imaju intenzivne boje kao što su crvena, narančasta i žuta.¹ Od njihova otkrića pa sve do danas azo-boje su postale najzastupljenija komercijalna skupina boja.^{7,8}



Slika 1. Opća formula azo-spoja⁸

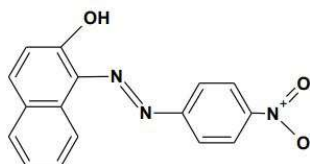
Azo-boje možemo podijeliti:

- Prema mogućnostima primjene one koje se:
 - otapaju u vodi (bazične, kisele, direktne...)
 - ne otapaju u vodi (obojene lakove, disperzne, redukcijske...)
 - grade na vlaknu.¹
 - Prema broju azo-veza dijele se na monoazo, diazo, triazo, tetraazo i poliazo boje:^{6,9}
 - monoazo boje
- a) Bazične boje - Hrizoidin Y, prvo je industrijsko azo-bojilo sintetizirano 1875. godine
- b) Kisele boje - najpoznatije je β -naftolorange ili Orange II. (slika 2)



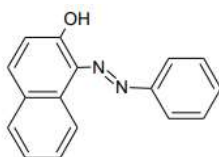
Slika 2. Strukturna formula β -naftolorange⁹

c) Azoične boje – primjer ove vrste azo-boja je Para-crvenilo (slika 3), netopljiva su u vodi, pa se upotrebljavaju u ličilačkim i tiskarskim bojama.



Slika 3. Strukturna formula azo boje Para crvenilo^{3,6,9}

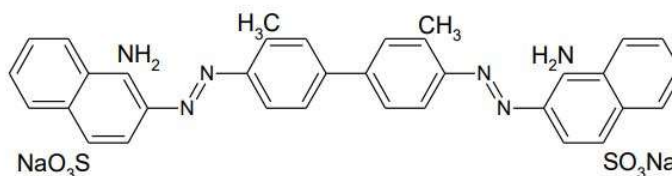
d) Disperzne boje i boje topljive u ulju - Celiton postojano žuto G primjer je disperzne boje, koje se koristi za bojanje celuloznog acetata. Predstavnik boja topljivih u ulju je boja Uljni orange ili Sudan I. (slika 4.):



Slika 4. Strukturna formula azo boje Sudan I⁹

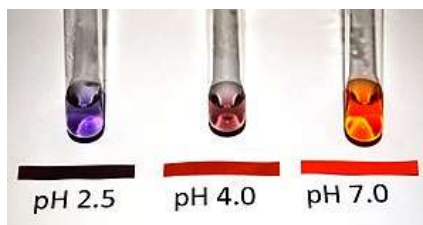
- diazo boje

Dijele se na bazične, kisele i razvijene boje.⁹ Kongo-crveno je primjer ove vrste boja, čija je kemijska struktura prikazana na slici



Slika 5. Kongo-crveno i Benzopurpurin 4B⁹

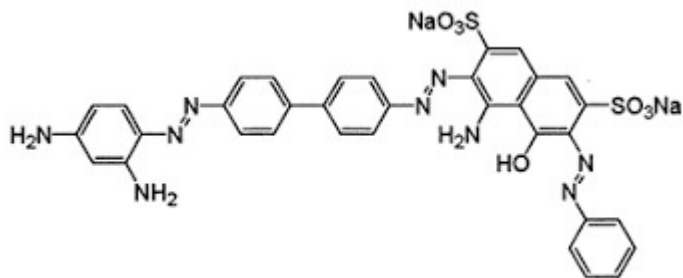
Kongo crveno je diazo boja koja se upotrebljava kao indikator jer mijenja boju u ovisnosti o pH medija (slika 6).



Slika 6. Promjena boje Kongo-crveno u ovisnosti o pH medija¹⁰

- triazo boje

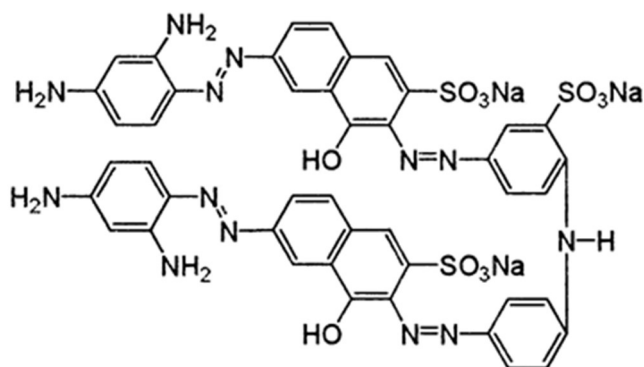
Primjer ove grupe boja je Direktno crno 38 koje je prikazano na slici 6:



Slika 7. Direktno crno 38²

- tetraazo boje

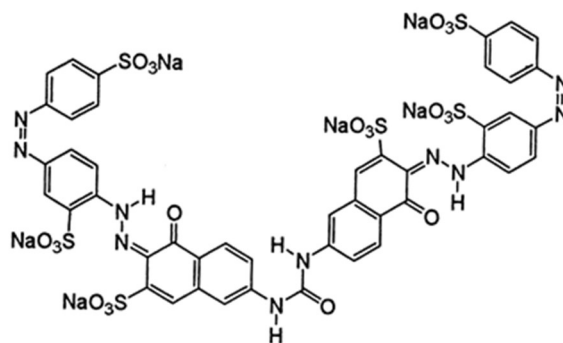
Boja Direktno crno 22, čija je strukturna formula prikazana na slici 8 primjer je ove grupe boja:



Slika 8. Direktno crno 22¹¹

- poliazo boje

Na slici 9 prikazana je Solofenil crveno 3BL kao predstavnik poliazo grupe boja

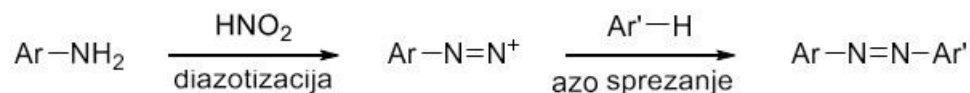


Slika 9. Solofenil crveno 3B³

1.1.1. Sinteza azo-boja

Sinteza azo-boja odvija se u dva koraka:

1. **Diazotizacija**- tretiranje primarnog aromatskog amina natrijevim nitritom pri čemu nastaje diazonijeva sol. Ovaj postupak provodi se uz kontroliranje pH (kiseli medij) te održavanjem niske temperature. Niska temperatura provođenja proces je nužna zbog toga što je diazonijeva sol termički nestabilan spoj pa ukoliko dođe do povišenja temperature diazonijev kation razlaže se na nestabilan fenilni kation koji može reagirati sa drugim spojevima i na dušik. Kiseli medij primjenjuje se budući pri tim uvjetima nastaju nitrozirajuće vrste bez kojih sama diazotizacija nije moguća da bi netopljivi aromatski amin pretvorili u topljivi protonirani oblik.¹²
2. **Azo sprezanje**- postupak u kojem nestabilna diazonijeva sol reagira sa nekim spojem npr. fenolom, naftolom, primarni aromatski aminom, itd. Na slici 10 prikazan je pojednostavljeni prikaz sinteze azo boje.

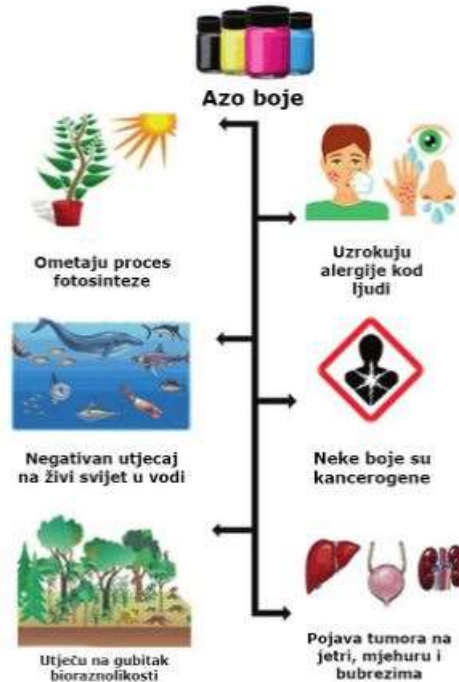


Slika 10. Pojednostavljeni prikaz sinteze azo-boje¹²

1.1.2. Utjecaj azo-boja na zdravlje i okoliš

Azo-boje se primjenjuju u tekstilnoj, prehrambenoj, farmaceutskoj industriji, proizvodnji kućanskih aparata, boja, tinti, itd.. Najveća primjena azo-boja je u tekstilnoj industriji što u konačnici predstavlja veliki problem za okoliš. Naime, u postupku bojanja tekstila dio boje se ne veže za vlakna već ostaje u vodenoj kupelji. Rezultat toga je velika količina otpadne vode koja sadrži relativno visoke koncentracije boja, koje se zatim ispuštaju u okoliš što ima negativan utjecaj na biljni i životinjski vodeni svijet. Ove boje su stabilne na svjetlu i otporne na mikrobnu degradaciju što uvelike otežava njihovu razgradnju i uklanjanje iz otpadne vode. Neselektivno odlaganje ovih boja u okoliš predstavlja veliku opasnost okolišu i ljudskom zdravlju. Većina azo boja je potencijalno kancerogena i mutagena te također mogu izazvati različite alergijske reakcije.¹⁰ Njihova toksičnost ovisi o strukturi a ne o načinu bojanja, tj. što je veći broj benzenskih prstena to je i njihova

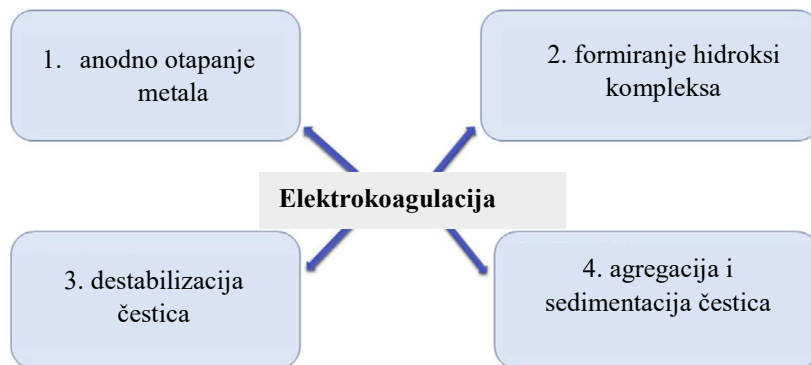
toksičnost veća. Radnici koji dolaze u doticaj sa bojama mogu imati problema s astmom te raznim alergijskim reakcijama, ali zdravstvene probleme mogu imati i sami potrošači koji nose tekstilnu odjeću obojanu ovim bojama (slika 11).



Slika 11. Utjecaj azo-boja na zdravlje i okoliš¹⁴

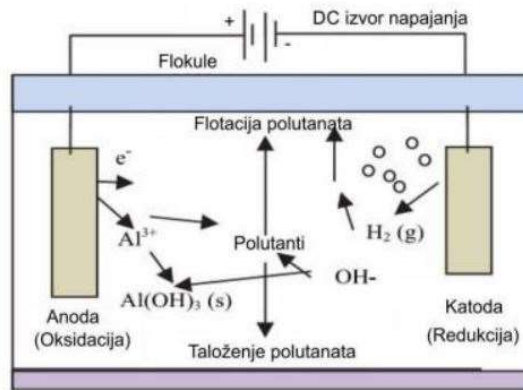
1.2. Elektrokoagulacija

Otpadne vode pročišćavaju se različitim metodama kao npr. taloženje, ultrafiltracija, adsorpcija, kemijska koagulacija, elektrokoagulacija, itd.. Jedna od prihvatljivih metoda obrade otpadnih voda je metoda elektrokoagulacije (EK).¹ Općenito, koagulacija znači gubitak stabilnosti agregata u disperziranom sustavu koji dovodi do razdvajanja faza. Širok raspon štetnih tvari može se ukloniti iz vode pomoću procesa elektrokoagulacije, kao što su organski polutanti, glina i drugi anorganski koloidi, od kojih je većina negativno nabijena, patogeni mikroorganizmi, cijanobakterije, ioni teških metala i dr.⁶ EK je učinkovit, ekološki prihvatljiv, brz te ekonomski prihvatljiv postupak. Osnovni koraci elektrokoagulacije mogu se prikazati u blok dijagramom (slika 12):



Slika 12. Osnovni koraci procesa EK⁶

U najjednostavnijoj izvedbi, EK se provodi primjenom istosmjerne električne struje iz ispravljača na dvije metalne elektrode uronjene u neki elektrolit ili vodljivu otopinu koji se nalazi u elektrokemijskoj ćeliji. Na katodi se odvijaju procesi redukcije, a na anodi procesi oksidacije. Najčešće korištene anode, za koje se još koristi izraz i žrtvene elektrode, su aluminij ili željezo.¹⁵ Žrtvena anoda se otapa te metalni ioni odlaze u otopinu, gdje hidroliziraju i stvaraju hidrokside i polihidrokside a na koje se „sweep flock“ mehanizmom vezuju štetne tvari. Anodni procesi uključuju i oksidaciju vode što rezultira pojavom mjehurića plinovitog kisika. Dok se na anodi odvija proces oksidacije vode, na katodi se odvija proces redukcije vode te se vodik intenzivno izlučuje u obliku mjehurića uzrokujući flotaciju (slika 13). Protok struje u ćelijama održava se postavljanjem napona na izvoru, što predstavlja pokretačku silu električnog izvora. Što je vodljivost otopine veća to je manji električni otpor, pa je potreban i manji napon za održavanje gustoće struje na željenoj vrijednosti, a samim time je i manja potrošnja energije.¹



Slika 13. Shema elektrokoagulacijskog procesa¹⁶

Ukoliko za proces elektrokoagulacije koriste aluminijske elektrode, reakcije koje se odvijaju mogu se prikazati jednačbama:¹⁷

- anodne reakcije



- katodna reakcija

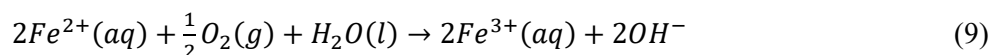
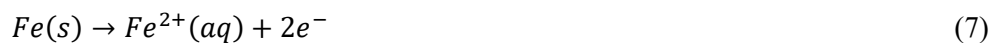


- reakcije u elektrolitu (taloženje)



Ukoliko se za proces EK koriste željezne ili čelične elektrode, reakcije koje se odvijaju mogu se prikazati jednačbama:¹⁷

- andodne reakcije:



- katodna reakcija:



- reakcije u elektrolitu (taloženje):



U novije vrijeme za procese EK su se počele koristiti i elektrode od cinka, pa se u tom slučaju elektrodne reakcije mogu opisati sljedećim reakcijama:¹⁸

- anodna reakcija:



Katodna reakcija identična je reakciji (10), dok se u elektrolitu odigrava reakcija formiranja odgovarajućeg Zn hidroksida, prema reakciji 14:

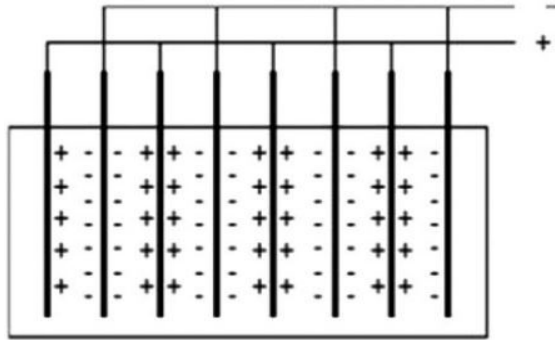


Formirane flokule cinkovog hidroksida adsorbiraju topljive organske spojeve prije njihove sedimentacije i na taj način dolazi do njihova uklanjanja.

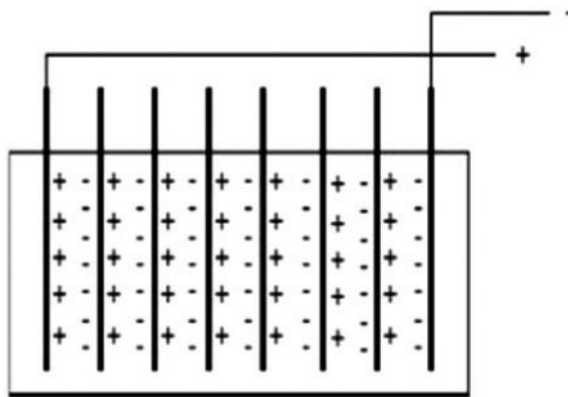
Tablica 1. Prednosti i nedostaci procesa elektrokoagulacije¹⁹⁻²¹

PREDNOSTI	NEDOSTATCI
<ul style="list-style-type: none"> • visoko učinkovit proces • sadrži malo pokretnih dijelova • ekonomski prihvatljiv proces u usporedbi s nekim drugim procesima obrade otpadnih voda • količina nastalog mulja je jako mala • učinkovit za uklanjanje različitih vrsta onečišćenja (od organskih do anorganskih) 	<ul style="list-style-type: none"> • potreba za stalnom opskrbom istosmjernom električnom strujom • potreba za periodičnom izmjenom potrošenih elektroda • teža prilagodba za velike industrijske pogone (potrebno je kontinuirano fino podešavanje) • proces ovisi o pH vrijednost • moguća je pasivacija elektroda, a time i opadanje djelotvornosti procesa

U cilju povećanja učinkovitosti EK, koriste se reaktori koji se sastoje od više parova elektroda te se na taj način povećava površina za provedbu reakcija. Čelija za elektrolizu obično sadrži tri do pet pari elektroda. Spajanje elektroda može biti monopolarne ili bipolarne konfiguracije.



Slika 14. Shema monopolarnog sustava¹



Slika 15. Shema bipolarnog sustava¹

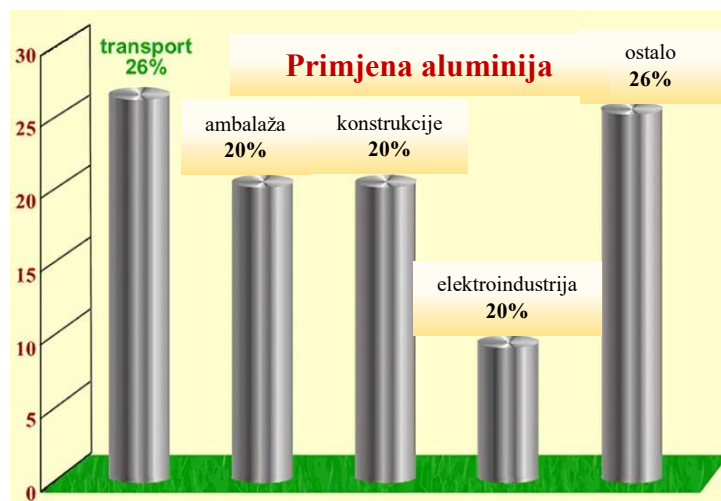
U monopolarnom sustavu set elektroda spojen je na anodu, a drugi set na katodu, dok kod bipolarnog procesa dvije krajnje elektrode su spojene na izvor struje. Tijekom bipolarnog sustava smjer struje se mijenja svakih 5-30 minuta kako bi spriječili stvaranje pasivacijskih slojeva, a otopina se polako miješa te je ovaj sustav jednostavan za postavljanje i održavanje. Kod monopolarnog procesa svaka jedinica radi na istom naponu, a ukupna struja u reaktoru je suma svih pojedinačnih struja ostvarenih u sustavu. Korištenje monopolarnog rasporeda se više primjenjuje od bipolarnog zbog toga što je cjenovno pristupačniji.

1.3. Metali kao elektrodni materijali u procesu elektrokoagulacije

1.3.1. Aluminij

Aluminij (Al) je jedan od najraširenijih elemenata u zemljinoj kori gdje je sastavni dio stijena i gline. Pripada skupini lakih metala (gustoće $2,7 \text{ g cm}^{-3}$), srebrno-bijele boje i

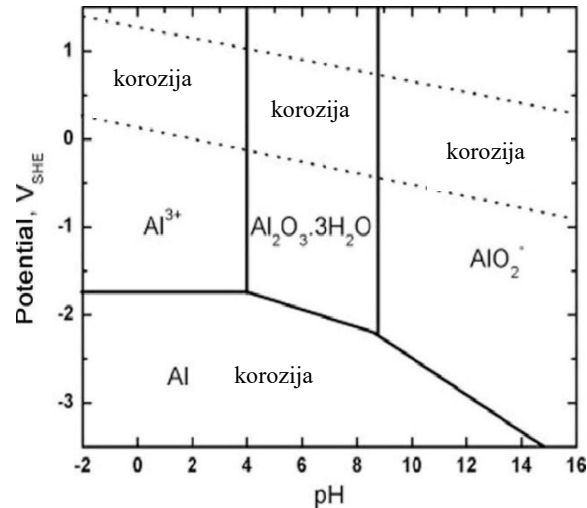
metalnog sjaja, visoke električne i toplinske vodljivosti. Ima veliki afinitet prema kisiku zbog čega se ne može pronaći u elementarnom stanju već u obliku različitih spojeva. Velika stabilnost aluminijeva oksida onemogućava dobivanje elementarnog Al izravnom redukcijom ruda, pa se aluminij proizvodi elektrolizom glinice Al_2O_3 tzv. Bayerovim postupkom. Što je aluminij čišći, otporniji je prema kemijskim utjecajima i bolje provodi električnu struju, ali zbog nepovoljnih mehaničkih svojstava (male čvrstoće i tvrdoće), legira se s različitim elementima pri čemu se dobivaju različite Al-legure.²² Legiranjem aluminija s bakrom, magnezijem, niklom, cinkom i drugim elementima postižu se željena mehanička svojstva. Aluminij i legure se u velikim količinama koriste u transportnoj industriji (automobilska, zrakoplovna i brodograđevna industrija) u industriji ambalaže, građevinarstvu, kemijskoj industriji, elektroindustriji, i dr. (slika 16).



Slika 16. *Primjena aluminija i Al legura u različitim industrijskim sektorima*²³

Iako je aluminij reaktivan metal čiji standardni reverzibilni redoks potencijal iznosi -1.67 V prema standardnoj vodikovoj elektrodi (SHE), u vodenim otopinama, u pH području između 4 i 9 je otporan na koroziju ukoliko agresivni ioni (npr. kloridni) nisu prisutni. Ta otpornost se može pripisati prisutnosti tankog, dobro prijanjajućeg, zaštitnog oksidnog sloja na površini. Aluminij (III) oksid jedan je od najstabilnijih oksida nađenih u prirodi, čija slobodna energija nastajanja pri standardnim uvjetima iznosi -864.6 kJ mol⁻¹.^{24,25} Iako aluminij i aluminijeve legure svoju dobru korozijsku otpornost ostvaruju zbog inertnog i zaštitnog karaktera tankog sloja aluminijevog oksida (debljine od 50 do 100 angstroma), pri određenim uvjetima može doći do razaranja zaštitnog oksidnog filma a što rezultira korozijskim napadom. Otpornost na koroziju uvelike je određena s vrijednosti pH medija kao i prisutnosti određenih aniona u otopini kao što su halogenidni ioni. Složeno elektrokemijsko ponašanje aluminija u vodenim otopinama

može se prikazati potencijal-pH dijagramom, tzv. Pourbaixovim dijagramom,^{24,25} koji je dobiven termodinamičkom analizom različitih oksidacijsko redukcijskih ravnoteža u sustavu Al-H₂O, odnosno razmatranjem reverzibilnih potencijala nastajanja novih ionskih vrsta i oksida u ovisnosti o pH vrijednosti (slika 17).



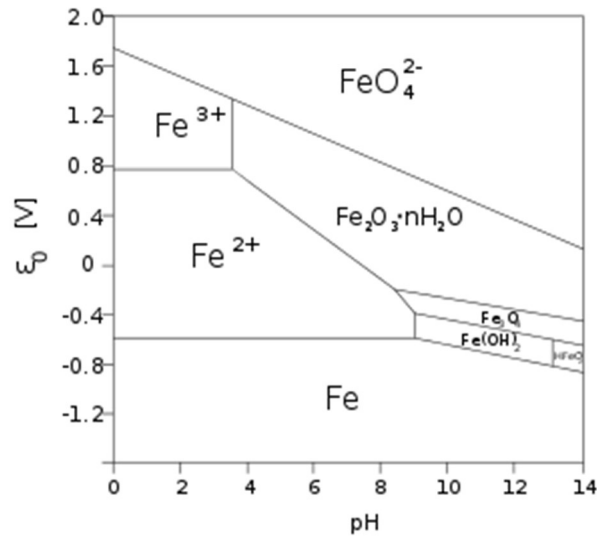
Slika 17. Pourbaixov dijagram za Al²⁵

Iz Pourbaixovog dijagrama za Al vidljivo je da aluminij korodira u području pH od $4 > \text{pH} > 8$ stvarajući ione Al³⁺ pri niskim pH vrijednostima (u kiselim medijima) i ione AlO₂⁻ pri visokim pH vrijednostima (u lužnatim medijima). U približno neutralnim medijima, aluminij je pasivan pri čemu je na njegovoj površini prisutan sloj oksida Al₂O₃·3H₂O (konstante topljivosti 10^{-32}).²⁴

1.3.2. Željezo

Željezo je vrlo raširen element na Zemlji, ali je u elementarnom stanju pronađeno samo kao meteoritsko željezo. Sirovo željezo se dobiva redukcijom željezove rude s ugljikom iz koksa u visokim pećima. Sirovo željezo se zbog svojih lošijih fizikalnih i mehaničkih svojstava metalurškim postupcima prevodi u različite legure željeza, koje imaju značajno bolja mehanička svojstva kao što su velika čvrstoća, žilavost, mogućnost lijevanja i mehaničke obrade. Manji dio sirovog željeza se prerađuje u različite vrste lijevanog željeza, dok se najveća količina prerađuje u čelik (legura željeza sa do 2% ugljika).²² Elektrokemijsko ponašanje željeza u vodi pri različitim pH vrijednostima medija i pri

različitim potencijalima, može se procijeniti na temelju Pourbaixovog dijagrama za željezo (slika 18):



Slika 18. Pourbaixov dijagram za Fe u vodi pri 25 °C²⁶

Iz prikazanog Pourbaixova dijagrama za željezo vidljivo je da se područje imuniteta čistog Fe nalazi ispod -0,6 V za pH vrijednost od 2 do 9, dok pri višim (pozitivnijim) potencijalima u kiselom mediju dolazi do otapanja željeza u Fe^{2+} ione, a moguća je i oksidacija željeza i do Fe^{3+} iona. U ovisnosti o vrijednosti potencijala i pH, na površini Fe mogu se formirati različiti oksidni ili hidroksidni slojevi kao što su Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ili $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Pri visokim anodnim vrijednostima potencijala u neutralnom i lužnatom području može doći i do otapanja željeza u obliku FeO_4^{2-} iona.

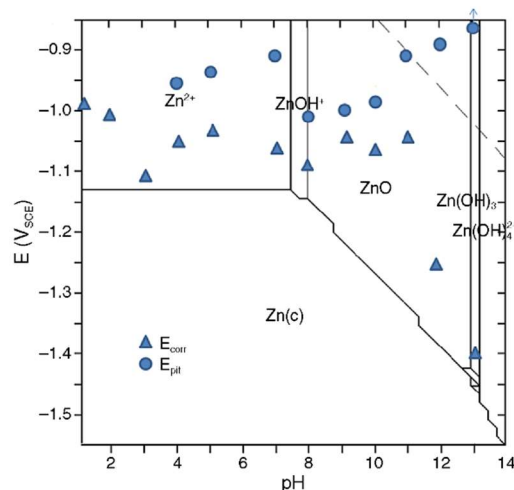
Plavi pravci u dijagramima, odgovaraju elektrodnim potencijalima kisikove odnosno vodikove redukcije. Redukcija kisika u OH^- ione kao i redukcija H^+ u H_2 moguća je samo ispod tih pravaca. Beverskog i Puigdomenech²⁶ su dali revidiranu verziju Pourbaixovog dijagrama za Fe i detaljnu analizu ionskih vrsta koje sve mogu nastati u ovisnosti o pH i potencijalu. Prema navedenim autorima, kisele otopine željeza(II) sadrže Fe^{2+} ion, koji hidrolizira u FeOH^+ i $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$ u neutralnim otopinama i može se istaložiti kao $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$. U alkalnim otopinama nastaju anionski kompleksi, poput $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ i $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. Za Fe(III) vodeni kompleks Fe^{3+} nastaje u vrlo kiselim otopinama i lako hidrolizira kako se pH povećava do FeOH^{2+} , polinuklearni kompleksi poput $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ te nekoliko polinuklearnih kompleksa, kao $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$ i $\text{Fe}(\text{OH})_4^{5+}$. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se taloži u neutralnim otopinama, ali se topljivost ponovno povećava u vrlo alkalnim otopinama stvaranjem $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.²⁷

1.3.3. Cink

Cink je plavkasto-bijeli metal dobre vodljivosti, koji se može kovati i valjati u tanke ploče, a otapa se u kiselinama i jakim lužinama. U nekim pogledima cink je kemijski sličan magneziju: njegov ion je slične veličine i jedino oksidacijsko stanje mu je +2.

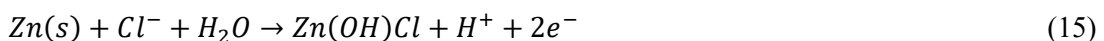
Cink je četvrti najčešći metal u uporabi, dolazi nakon željeza, aluminijska i bakara s godišnjom proizvodnjom od oko 13 milijuna tona. Cink na pocinčanim predmetima služi za anodnu zaštitu, gdje se cink otapa (korodira) umjesto željeza, kao manje plemenit metal. Zbog toga se željezni predmeti često zaštićuju cinkovim prevlakama. U brodogradnji ima široku primjenu te se koristi kao tzv. *cink protektori* - žrtvovane anode u zaštiti podvodne oplata broda, jer svojim otapanjem sprječava koroziju metalnih dijelova broda. Cink u obliku žrtvovanih anoda primjenjuje se i za zaštitu ukopanih cjevovoda.²⁸

Na slici 19 prikazan je Pourbaixov dijagram za Zn.²⁹



Slika 19. Modificirana verzija Pourbaixov dijagrama za Zn u prisustvu kloridnih iona koncentracije 0.1 mol L^{-1}

Pourbaixov dijagram za cink pokazuje da se u kiselim sredinama cink otapa u obliku Zn^{2+} iona te da nema mogućnosti nastajanja površinskih oksida bez obzira na vrijednost anodnog potencijala. S druge strane, u neutralnim ili neznatno alkalnim uvjetima, na površini nastaju produkti korozije cinka koji su stabilni. Minimalna brzina korozije Zn primijećena je u pH području od 8.5 do 11, nakon čega ponovno raste uslijed otapanja u lužnatom mediju.²⁸ Prema Miao i suradnicima,²⁹ koji su ispitali koroziju Zn u otopinama klorida, pasivni sloj na Zn može se pripisati nastajanju površinskog sloja cink hidroksi klorida prema slijedećoj reakciji:



Daljnijim reakcijama u otopini stvara se konačni produkt formule $(Zn_5(OH)_8Cl_2)$.²⁹

Daljnji porast pH otopine dovodi do nastanka ZnO u manjem postotku, kao i formiranja cinkovih kompleksa $Zn(OH)_3^-$ a pri još većim vrijednostima pH (13 i više) i do $Zn(OH)_4^{2-}$.²⁸

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za provedbu postupka uklanjanja boje Crystal Violet postupkom elektrokoagulacije, korištene su elektrode od legure AA 2007, brodskog čelika i Zn čiji je sastav prikazan u tablici 2.

Tablica 2. *Kemijski sastav elektroda*

maseni %	Fe	Cu	Mn	Mg	Pb	Si	Zn	Ti	Bi	Sn	Al
AA2007A	0,624	3,837	0,666	0,881	1,019	0,215	0,048	0,027	0,067	0,011	92,581
maseni %	Fe	Cu	Mn	Mo	Pb	Ni	Cr	C			
brodski čelik	98,27	1,17	0,16	0,02	0,07	0,21	0,10	0,25			
maseni %	Fe	Cu	Cd	Al	Pb	Zn					
Zn-anoda	0,005 maks.	0,005 maks.	0,07 maks.	0,1-0,5	0,006 maks.	99,314 do 99,759		-	-	-	

Izrada elektroda za navedena ispitivanja opisana je u ranije publiciranim radovima. Prije ispitivanja, primijenjena je mehanička obrada elektroda (brušenje do P800), a zatim ultrazvučno ispiranje u etanolu i deioniziranoj vodi.

Kao otpadna otopina koju je trebalo pročistiti pripravljena je otopina CV, masene koncentracije 4 mg L⁻¹ uz dodatak 2 g L⁻¹ NaCl-a. Otopina je pripravljena otapanjem točno izračunate i izvagane (na analitičkoj vagi) mase CV i NaCl-a u deioniziranoj vodi (u odmjernoj tikvici od 5 litara). Podešavanje početnih pH vrijednosti CV otopine na vrijednosti pH = 3,2, 5,5 ili 7,0 provedeno je dodavanjem 0,1 mol L⁻¹ otopina HCl ili NaOH.

Elektrokoagulacija je provedena u elektrokemijskoj ćeliji od 600 mL, u koju su uronjene elektrode od ispitivanih materijala. Ćelija je bila postavljena na magnetsku miješalicu koja je održavala stalnu vrtnju magnetskog miješala od 100 okretaja u minuti. Razmak između elektroda bio je konstantan i iznosio je 3 cm. Kao izvor istosmjerne struje koristio se ispravljač Wanptek DPS605U s mogućnošću finog podešavanja napona u području 0-60 V (rezolucije 0.01 V) i jakosti struje u području 0-5 A (rezolucije 0.001A), snage 300W. Gustoća struje za provedbu procesa elektrokoagulacije iznosila je $i = 0.024$ A cm⁻² pri čemu je jakost struje računata prema formuli (16):

$$I = i \times A \quad (16)$$

Pri čemu je I – jakost struje izražena u amperima, a A – površina elektrode u cm².

Na slici 20. prikazana je fotografija korištene aparature.



Slika 20. Aparatura korištena za provedbu postupka elektrokoagulacije

Provedba pojedinačnog postupka elektrokoagulacije trajala je 50 minuta, pri čemu su mjerene promjene pH vrijednosti, temperature (T), električne provodnosti (κ) te koncentracije (c) CV otopine u točno određenim vremenskim intervalima.

Promijene pH vrijednosti, električne provodnosti i temperature otopina mjerene su i u intervalima od 5 minuta i to pH-metrom Metler Toledo Seven Multi, konduktometrom Schott Handylab LF 12 kao i digitalnim termometrom Testo 925 s uranjajućom mjernom sondom.

Određivanje koncentracije CV otopine provedeno je spektrofotometrijski korištenjem Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS spektrofotometra korištenjem prethodno konstruiranog baždarnog pravca s poznatim koncentracijama CV. Uzorci za određivanje koncentracije uzorkovani su na samom početku mjerenja te nakon 5, 15, 20, 30, 40 i 50 minuta. Za uzimanje uzoraka korištena je automatska pipeta s kojom je svaki puta iz čaše otpipetiran isti volumen otopine od 10 mL. Nakon uzimanja uzoraka, provedeno je njihovo centrifugiranje u cilju uklanjanja krutih čestica, uporabom centrifuge Nuve NF-200.

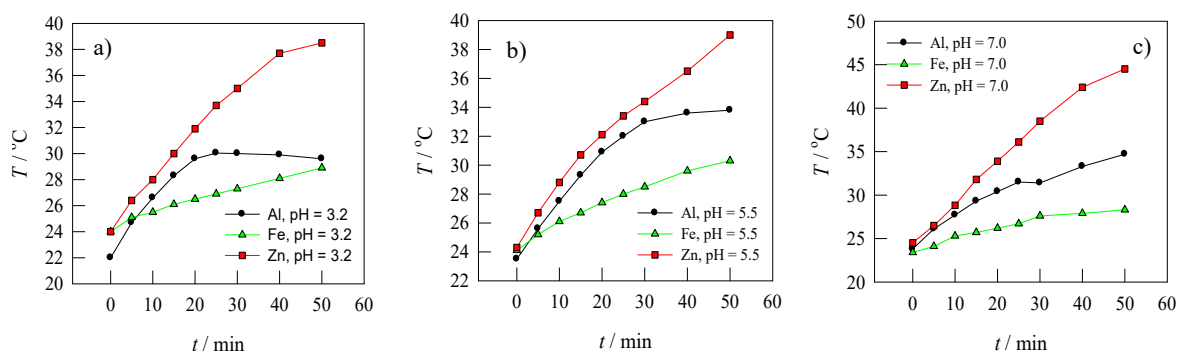
Svjetlosni mikroskop MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co., korišten je za analizu površine korištenih elektroda nakon procesa elektrokoagulacije uz uvećanje od $50\times$.

3. REZULATI

Promjene temperature otopine Crystal Violet uz dodatak 2 g L^{-1} NaCl tijekom provedbe procesa elektrokoagulacije s elektrodama od aluminijeve legure AA 2007, brodskog čelika i Zn pri različitim početnim pH vrijednostima otopine prikazane su u tablici 3 i na slici 21.

Tablica 3. Promjena temperature otopine tijekom EK procesa na elektrodama od različitih materijala i pri različitim početnim pH otopine

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
pH = 3,2									
AA 2007, T (°C)	22,0	24,7	26,6	28,3	29,6	30,0	30,0	29,9	29,6
brodski čelik, T (°C)	24,0	25,1	25,5	26,1	26,5	26,9	27,3	28,1	28,9
Zn, T (°C)	24,0	26,4	28,0	30,0	31,9	33,7	35,0	37,7	38,5
pH = 5,5									
AA 2007, T (°C)	23,5	25,6	27,5	29,3	30,9	32,0	33,0	33,6	33,8
brodski čelik, T (°C)	24,1	25,2	26,1	26,7	27,4	28,0	28,5	29,6	30,3
Zn, T (°C)	24,3	26,7	28,8	30,7	32,1	33,4	34,4	36,5	39,0
pH = 7,0									
AA 2007, T (°C)	23,8	26,1	27,7	29,3	30,4	31,5	31,4	33,3	34,7
brodski čelik, T (°C)	23,4	24,1	24,7	25,3	25,7	26,2	26,7	27,6	28,3
Zn, T (°C)	24,5	26,5	28,8	31,8	33,9	36,1	38,5	42,4	44,5

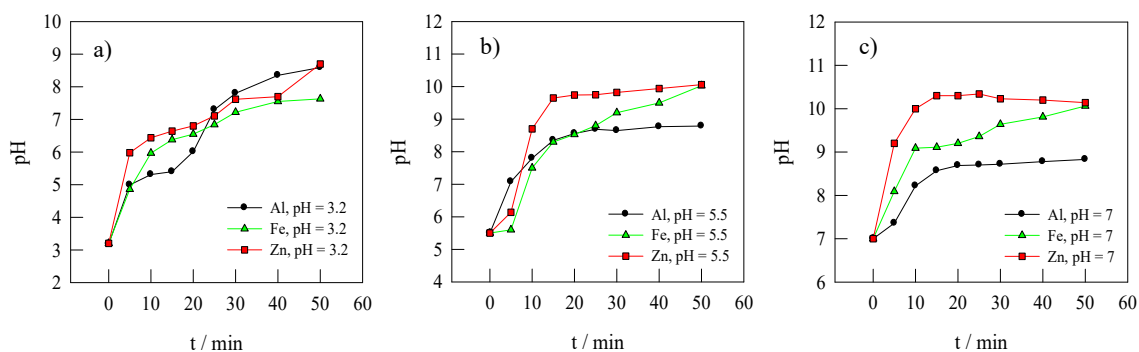


Slika 21. Promjena temperature tijekom EK procesa sa elektrodama od Al, Fe i Zn u otopini Crystal Violet (4 g L^{-1}) i 2 g L^{-1} NaCl, pri brzini vrtnje miješalice od 100 o min^{-1} i pri početnoj vrijednosti pH od a) pH = 3,2, b) pH = 5,5 i c) pH = 7,0

U tablici 4 i na slici 22 prikazani su rezultati promjene pH otopine tijekom procesa EK uz primjenu elektroda od različitih materijala.

Tablica 4. Promjena pH otopine tijekom EK procesa na elektrodama od različitih materijala i pri različitim početnim pH otopine

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
pH = 3,2									
AA 2007, pH	3,2	5,0	5,3	5,4	6,0	7,3	7,8	8,3	8,6
brodski čelik, pH	3,2	4,8	5,9	6,4	6,5	6,8	7,2	7,5	7,6
Zn, pH	3,2	5,9	6,4	6,6	6,8	7,1	7,6	7,7	8,7
pH = 5,5									
AA 2007, pH	5,5	7,1	7,8	8,3	8,6	8,7	8,7	8,8	8,8
brodski čelik, pH	5,5	5,6	7,5	8,3	8,5	8,8	9,2	9,5	10,0
Zn, pH	5,5	6,1	8,7	9,6	9,7	9,4	9,8	9,9	10,1
pH = 7,0									
AA 2007, pH	7,0	7,4	8,2	8,6	8,7	8,7	8,7	8,8	8,8
brodski čelik, pH	7,0	8,1	9,1	9,1	9,2	9,4	9,6	9,8	10,1
Zn, pH	7,0	9,2	10,0	10,3	10,3	10,3	10,2	10,2	10,1

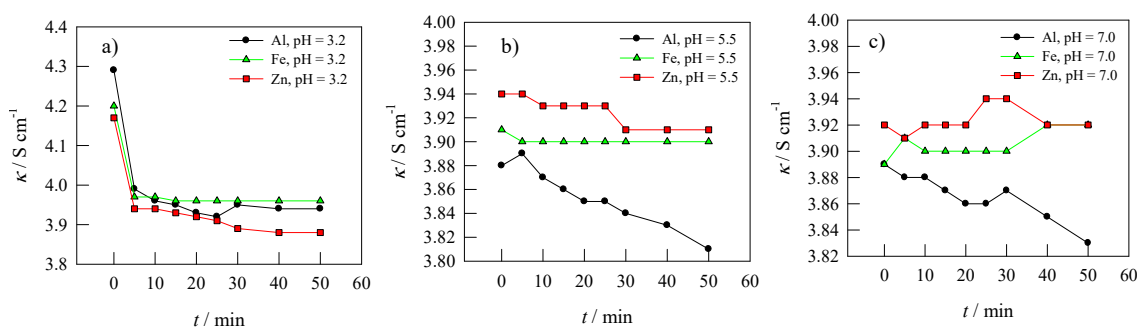


Slika 22. Promjena pH otopine tijekom EK procesa sa elektrodama od Al, Fe i Zn u otopini Crystal Violet (4 g L^{-1}) i 2 g L^{-1} NaCl, pri i brzini vrtnje miješalice od 100 o min^{-1} i pri početnoj vrijednosti pH od a) pH = 3,2, b) pH = 5,5 i pH = 7,0

U tablici 5 i na slici 23 prikazani su rezultati promjene električne provodnosti otopine tijekom procesa EK uz primjenu elektroda od različitih materijala.

Tablica 5. Promjena električne provodnosti otopine tijekom EK procesa na elektrodama od različitih materijala i pri različitim početnim pH otopine

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
pH = 3,2									
AA 2007, κ (mS cm ⁻¹)	4,29	3,99	3,96	3,95	3,93	3,92	3,95	3,94	3,94
brodski čelik, κ (mS cm ⁻¹)	4,2	3,97	3,97	3,96	3,96	3,96	3,96	3,96	3,96
Zn, κ (mS cm ⁻¹)	4,17	3,94	3,94	3,93	3,92	3,91	3,89	3,88	3,88
pH = 5,5									
AA 2007, κ (mS cm ⁻¹)	3,88	3,89	3,87	3,86	3,85	3,85	3,84	3,83	3,81
brodski čelik, κ (mS cm ⁻¹)	3,91	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90
Zn, κ (mS cm ⁻¹)	3,94	3,94	3,93	3,93	3,93	3,93	3,91	3,91	3,91
pH = 7,0									
AA 2007, κ (mS cm ⁻¹)	3,89	3,88	3,88	3,87	3,86	3,86	3,87	3,85	3,83
brodski čelik, κ (mS cm ⁻¹)	3,89	3,91	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,92	3,92
Zn, κ (mS cm ⁻¹)	3,92	3,91	3,92	3,92	3,92	3,94	3,94	3,92	3,92

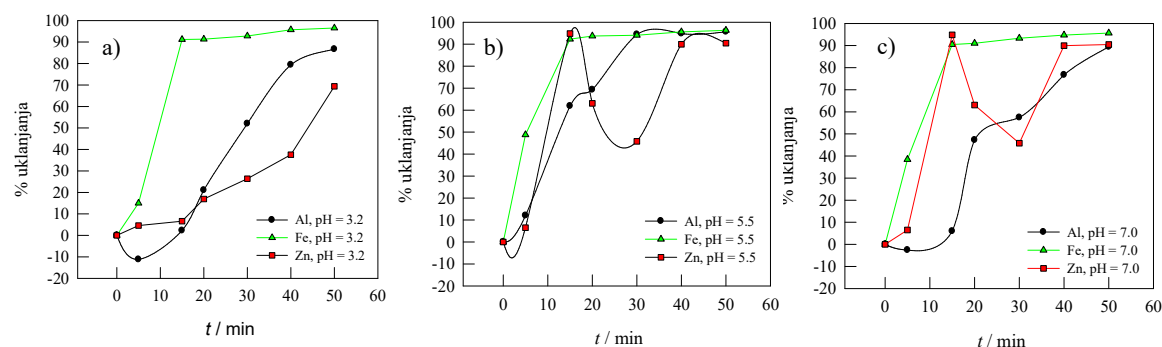


Slika 23. Promjena električne provodnosti otopine Crystal Violet (4 g L⁻¹) i 2 g L⁻¹ NaCl tijekom EK procesa sa elektrodama od Al, Fe i Zn, brzini vrtnje miješala od 100 o min⁻¹ i početnoj vrijednosti pH od a) pH = 3,2, b) pH = 5,5 i c) pH = 7,0

Promjena koncentracije boje Crystal Violet u otopini s vremenom prikazano je u tablici 6, dok je na slici 24 prikazana djelotvornost uklanjanja procesom EK provedenom s elektrodama od različitih materijala pri pH = 3,2, pH = 5,5 i pH = 7,0.

Tablica 6. Promjena koncentracije boje CV tijekom EK procesa na elektrodama od različitih materijala i pri različitim početnim pH otopine

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
pH = 3,2									
AA 2007, c (mg L ⁻¹)	3,931	-	-	3,842	3,105	-	1,888	0,811	0,524
brodski čelik, c (mg L ⁻¹)	4,108	3,492	-	0,357	0,346	-	0,296	0,177	0,143
Zn, c (mg L ⁻¹)	4,343	4,145	-	3,969	3,609	-	3,197	2,712	1,329
pH = 5,5									
AA 2007, c (mg L ⁻¹)	3,437	3,025	-	1,312	1,055	-	0,191	0,178	0,149
brodski čelik, c (mg L ⁻¹)	4,145	3,657	-	0,32	0,26	-	0,245	0,173	0,152
Zn, c (mg L ⁻¹)	4,681	4,374	-	0,242	1,727	-	2,537	0,469	0,445
pH = 7,0									
AA 2007, c (mg L ⁻¹)	2,913	2,897	-	2,537	2,181	-	1,543	0,178	0,069
brodski čelik, c (mg L ⁻¹)	4,158	2,56	-	0,397	0,373	-	0,278	0,214	0,18
Zn, c (mg L ⁻¹)	4,900	2,714	-	3,083	3,085	-	0,453	1,815	1,294

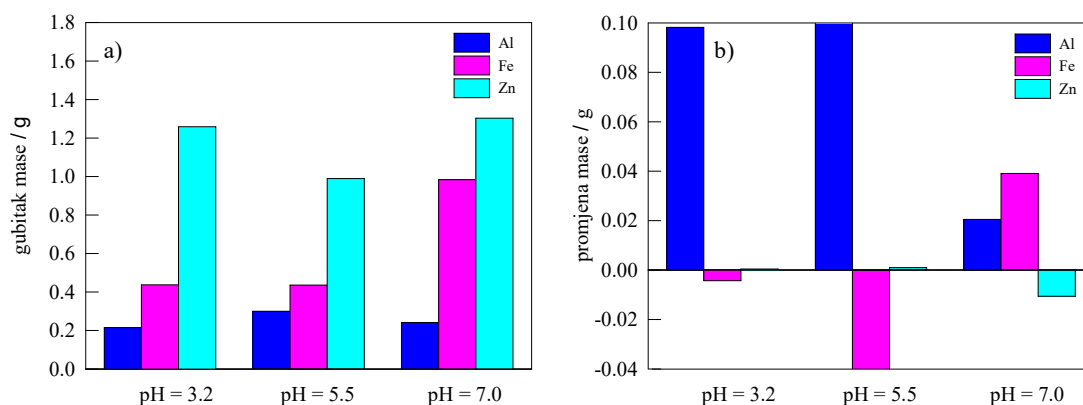


Slika 24. Postotak uklanjanja boje CV tijekom EK procesa na elektrodama od različitih materijala i pri različitim početnim pH otopine a) pH = 3,2, b) pH = 5,5 i c) pH = 7,0

U tablici 7 i na slici 25 prikazan je gubitak mase elektroda u EK procesu za mjerenje s brzinom vrtnje miješalice od 100 okretaja u minuti pri različitim pH vrijednostima otopine.

Tablica 7. Promjena mase elektroda tijekom EK procesa pri različitim početnim pH vrijednostima otopine

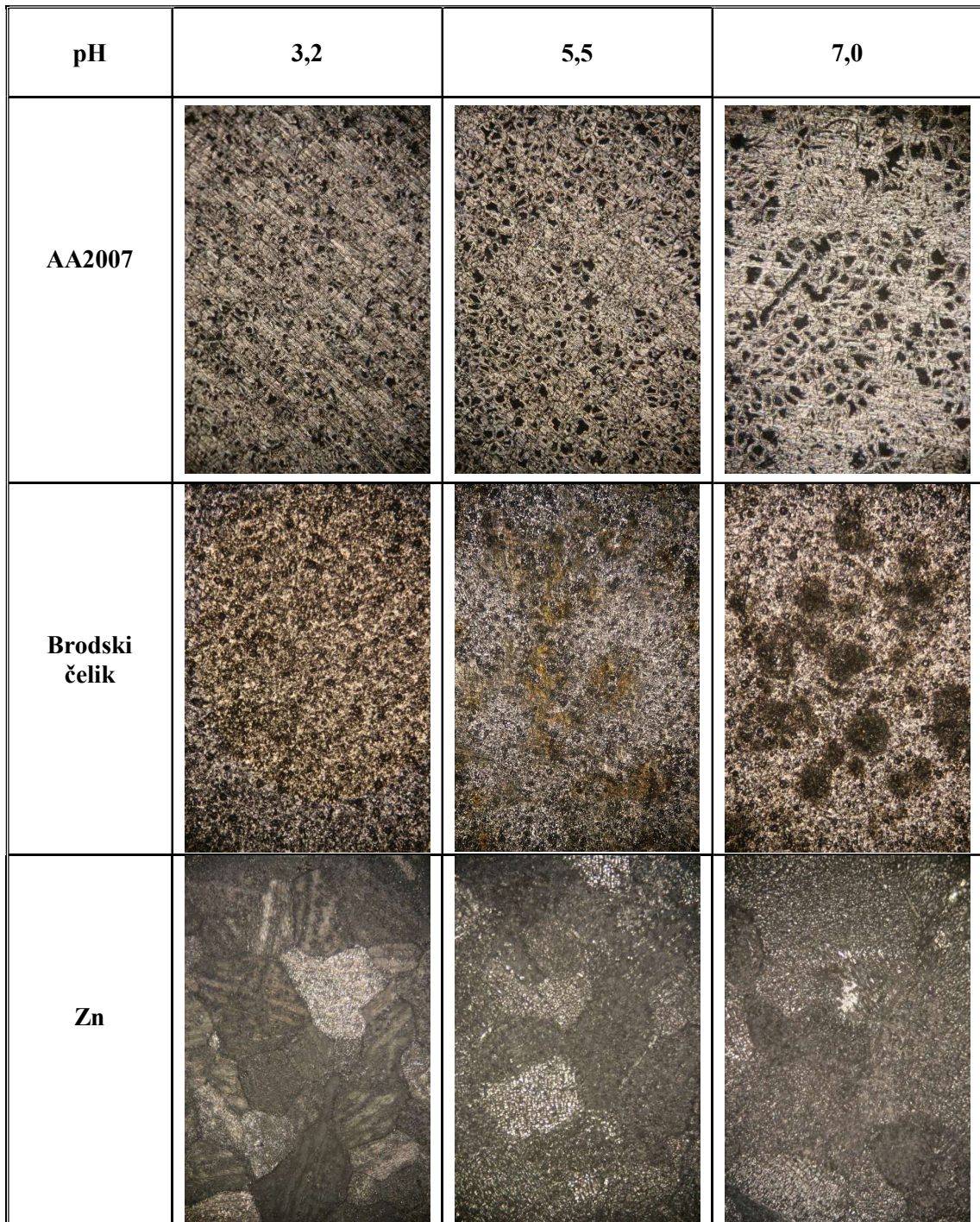
	Anoda			Katoda		
	$m_{\text{početna}}$ (g)	$m_{\text{konačna}}$ (g)	Δm (g)	$m_{\text{početna}}$ (g)	$m_{\text{konačna}}$ (g)	Δm (g)
pH = 3,2						
AA 2007	44,2496	44,0344	0,2152	48,3788	48,2801	0,0987
brodski čelik	82,2389	81,8018	0,4371	80,4063	80,4106	-0,0043
Zn	151,3686	150,1102	1,2584	152,2046	152,2042	0,0004
pH = 5,5						
AA 2007	43,5585	43,2584	0,3001	47,8763	47,7559	0,1204
brodski čelik	82,7689	82,3329	0,4360	80,4506	80,4949	-0,0442
Zn	152,8454	151,8556	0,9898	143,6980	143,6970	0,0010
pH = 7,0						
AA 2007	40,5370	40,2957	0,2413	41,2648	41,2443	0,0205
brodski čelik	83,9056	82,9220	0,9836	80,9036	80,5124	0,3912
Zn	154,6565	153,3687	1,3028	154,1955	154,2061	-0,0106



Slika 25. a) Gubitak mase anoda i b) promjene mase katoda u ovisnosti o materijalu elektroda i pH otopine









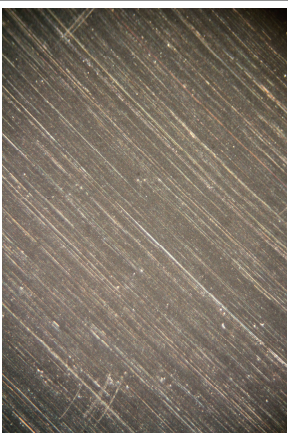
Ispitivanje stanja površine elektroda nakon provedenog postupka elektrokoagulacije

Na slici 26 prikazano je stanje anodnih površina elektroda izrađenih od AA2007 legure, brodskog čelika i Zn nakon provedenog postupka elektrokoagulacije uz uvećanje od 50 puta.



Slika 26. Stanje anodnih površina elektroda izrađenih od AA2007 legure, brodskog čelika i Zn nakon provedenog postupka elektrokoagulacije uz uvećanje od 50 puta.

Na slici 27 prikazano je stanje katodnih površina elektroda izrađenih od AA2007 legure, brodskog čelika i Zn nakon provedenog postupka elektrokoagulacije uz uvećanje od 50 puta.

pH	3,2	5,5	7,0
AA2007			
Brodski čelik			
Zn			

Slika 27. Stanje katodnih površina elektroda izrađenih od AA2007 legure, brodskog čelika i Zn nakon provedenog postupka elektrokoagulacije uz uvećanje od 50 puta.

4. RASPRAVA

U ovom radu provedeno je ispitivanje uklanjanja boje Crystal Violet koncentracije 4 mg L^{-1} u kojoj je u cilju povećanja vodljivosti otopljena masa soli NaCl kako bi se postigla masena koncentracija od 2 g L^{-1} . Također je praćen i utjecaj početne vrijednosti pH otopine na proces EK, koja je podešen na vrijednosti 3,2, 5,5 i 7,0 dodatkom $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl ili $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH otopine.

U tablici 3 i na slici 21 prikazani su rezultati mjerenja promjene temperature tijekom procesa elektrokoagulacije s različitim materijalima elektroda pri različitim pH vrijednostima otopine. Vidljiv je porast temperature otopine pri provođenju postupka EK osobito u prvom dijelu eksperimenta, a zatim se, nakon 20-30 minuta, ovaj trend porasta temperature smanjuje za Al-leguru AA 2007 i brodski čelik. Kod eksperimenata s Zn elektrodama najizraženiji je porast temperature te nema zamjetnog smanjenja porasta temperature s vremenom kao kod eksperimenata s Al i Fe elektrodama, što ukazuje i na najintenzivnije elektrodne reakcije upravo na Zn elektrodama. Najmanji porast temperature otopine s vremenom dobiven je ispitivanjima s elektrodama od broskog čelika, gdje se temperatura povećava za maksimalno $6 \text{ }^\circ\text{C}$ i to kod eksperimenta pri $\text{pH} = 5,5$. Kod ispitivanja s elektrodama od aluminijske legure AA 2007 ovo povećanje iznosi oko $10\text{-}11 \text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu je najizraženije kod mjerenja pri $\text{pH} = 7$ (porast od $10,9 \text{ }^\circ\text{C}$ u odnosu na početnu temperaturu otopine). Kod ispitivanja s Zn elektrodama, povećanje temperature se kretalo od $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$ za mjerenje pri $\text{pH} = 3,2$, pa do $20 \text{ }^\circ\text{C}$ za mjerenje pri $\text{pH} = 7$).

U tablici 4 i na slici 22 prikazani su rezultati mjerenja promjene pH vrijednosti otopine tijekom procesa elektrokoagulacije s različitim materijalima elektroda pri različitim pH vrijednostima otopine. Vidljivo je da početni pH otopine značajno utječe na promjenu pH otopine tijekom postupka EK. To je i utvrđeno ranijim istraživanjima postupaka EK s Al i Fe elektrodama kod kojih su dobiveni slični rezultati prema kojima pH otopina intenzivnije raste kada je početni pH nizak.¹ Međutim, iznad vrijednosti $\text{pH} = 7$, porast pH otopine tijekom procesa EK je znatno niži, a kod lužnatih otpadnih voda može doći i do sniženja pH vrijednosti, što ukazuje da EK proces ima svojevrsni samoregulirajući utjecaj na pH vrijednost otopine pri čemu konačne vrijednosti pH ostaju u blago lužnatom području.³⁰⁻³³ Kao i kod promjene temperature, pH vrijednost otopina se najintenzivnije mijenja kod mjerenja s elektrodama od Zn, ali su konačne vrijednosti pH za Zn elektrode približno jednake konačnim vrijednostima pH otopina kod mjerenja provedenih s

elektrodama od brodskog čelika. Konačne vrijednosti pH otopina pri početnim vrijednostima pH od 5,5 i 7 su gotovo identične, dok su ove vrijednosti nešto niže za početne vrijednosti pH od 3,2.

Najmanje promjene pH pri višim početnim vrijednostima dobivene su mjerenjem s Al elektrodama.

Promjena vodljivosti otopina tijekom procesa elektrokoagualcije prikazana je u tablici 5 i na slici 23. Vodljivost otopina polagano opada s vremenom trajanja procesa EK osim kod mjerenja s elektrodama od Zn pri pH = 7, u kojem dolazi do malog porasta vodljivosti u 25 i 30 minuti. Opadanje vodljivosti moglo bi se objasniti uklanjanjem vodljivih ionskih vrsta u otopini uslijed nastanjenja Al, Fe i Zn hidroksidnih i oksidnih vrsta bez naboja kao i rasta flokula.^{34,35}

Promjena koncentracije boje CV tijekom EK procesa prikazano je u tablici 6 i dok je postotak uklanjanja boje prikazan na slici 24, a izračunat je prema formuli (17).

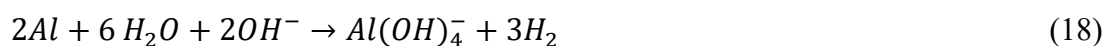
$$R(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (17)$$

gdje je c_0 - početna koncentracija CV, a c_t – koncentracija CV u vremenu uzorkovanja.

Najniža koncentracija CV tj. najveći postotak uklanjanja kod otopina s početnom pH vrijednosti 3,2, postignuta je kod eksperimenta provedenog s elektrodama od brodskog čelika, gdje je na kraju eksperimenta detektirana koncentracija od 0,143 mg L⁻¹ ili 96,52 %. Za otopine koje su imale početnu pH vrijednost 5,5 postignuta je djelotvornost uklanjanja od 95,66 % za Al elektrode, 96,33 % za Fe elektrode, dok je za Zn elektrode djelotvornost uklanjanja iznosila 90,49%. Pri pH = 7 također je postignut visoki postotak uklanjanja od 97,63 % za Al elektrode, 95,67% za elektrode od brodskog čelika i 73,59 % za elektrode od Zn. Promatrajući pojedinačno metale korištene za elektrode, za Al elektrode, najniža koncentracija CV postignuta je pri početnom pH otopine od pH = 7; za elektrode od čelika početni pH otopine ima mali utjecaj jer su vrlo bliske konačne vrijednosti koncentracije CV za sve tri vrijednosti pH, dok je za elektrode pod Zn najniža zaostala koncentracija boje CV dobivena kod eksperimenta s početnim pH od 5,5. Zanimljivo je osvrnuti se i na vrijeme kod kojeg dolazi do značajnog pada koncentracije boje. Tako kod eksperimenata provedenih pri početnom pH od 3,2, kod Al elektroda do značajnog smanjenja koncentracije dolazi nakon 40 minuta, kod eksperimenta s elektrodama od brodskog čelika za 15 minuta dok kod za elektrode od Zn značajan pad koncentracije vidljiv je tek u 50 minuti ispitivanja. Povećanje početne pH otopine na 5,5, dovodi do drastičnog opadanja koncentracije nakon 30 minuta za Al elektrode, dok je za

čelične elektrode i u ovom slučaju ključna 15 minuta. I kod eksperimenta s Zn elektrodama nakon 15 minuta dolazi do značajnog pada koncentracije, međutim nakon toga i do porasta koncentracije, što bi se moglo objasniti s razaranjem stvorenih flokula i ponovnim oslobađanjem boje u otopinu. Slično ponašanje Zn pokazuje i pri pH otopine 7 pri čemu je najniža koncentracija CV zabilježena nakon 30 minuta, nakon čega dolazi do njenog porasta. Navedeni podatci ukazuju na složeni kemizam hidroksidnih i oksidnih kompleksa Zn koji se još moraju dodatno istražiti u cilju utvrđivanja optimalnih uvjeta provođenja eksperimenta. Značajan pad koncentracije CV u eksperimentu sa Al elektrodama vidljiv je nakon 40 minuta, dok brodski čelik pokazuje slično ponašanje kao i kod nižih pH vrijednosti te do značajnog smanjenja koncentracije dolazi nakon 15 minuta. Sumirajući navedeno, elektrode od čeličnog lima bi bile prvi izbor za provođenje postupka elektrokoagualcije i uklanjanja boje CV, a slijedile bi elektrode od aluminija te na kraju od Zn.

Uspoređujući gubitak mase anoda ispitivanih materijala (tablica 7 i slika 25) vidljiv je najveći gubitak mase kod anode od Zn pri svim ispitivanim pH vrijednostima otopina. Ovaj gubitak mase za Zn anodu najniži je kod pH = 5,5 a najveći kod pH = 7. Ovakav rezultat je donekle i očekivan jer se za izradu Zn elektroda koristile žrtvene anode od Zn, koje se i namijenjene za zaštitu metalnih konstrukcija anodnim otapanjem. Najmanji gubitak mase pri svim vrijednostima pH pokazuju anode od aluminija što je i logično jer je to ujedno i metal najmanje gustoće (2,7 g cm⁻³) u odnosu na Fe (7,874 g cm⁻³) i Zn (7,133 g cm⁻³). U pogledu promjene masa katoda, kod Al katoda primijećen je gubitak mase kod svih mjerenja, dok je kod čeličnih katoda primijećen dobitak mase kod mjerenja pri pH = 3,2 i 5,5, a gubitak mase pri pH = 7. Porast mase se može pripisati nastalim površinskim produktima korozije koji se nisu uspjeli ukloniti ultrazvučnom obradom nakon završetka procesa EK. Gubitak mase kod Al katoda primijećen je i u drugim istraživanjima, a objašnjava se otapanjem katode zbog lokalnog porasta pH u blizini katode uslijed reakcije razvijanja vodika i nastajanja OH⁻ iona zbog amfoternog karaktera aluminija. Na ovaj način dolazi do kemijskog napada na aluminij i aluminij hidroksid film (prema reakciji 18).^{36,37}



Zn katode pokazuju mali gubitak mase za mjerenja pri početnim pH otopine 3,2 i 5,5 dok je kod pH = 7 također zabilježen mali porast mase katode.

Stanje anodnih površina nakon procesa elektrokoagualcije ispitano s optičkim mikroskopom uz uvećanje od 50 puta prikazano je na slici 26. Kod svih ispitivanih metala

došlo je do gubitka sjaja površine kao i do pojave površinskih oštećenja uslijed anodnog otapanja. Izgled anodnih površina razlikovao se ovisno o korištenom metalu. Tako je kod Al i brodskog čelika uz opće otapanje anode prisutna i oštećenja uzrokovana lokaliziranim oblicima korozije, dok su kod Zn anoda, uslijed intenzivnog općeg otapanja postale vidljive granice zrna, što je uočeno i kod ranijih ispitivanja.³⁸ Promatrajući izgled površina katoda nakon provedbe postupka EK, vidljivo je da su najveća oštećenja nastala na katodama od aluminijske legure, zbog kemijskog otapanja Al s površine. Za razliku od Al katoda, Fe i Zn katode nisu doživjele značajnije promjene, pa se na njima još mogu vidjeti plitki risovi zaostali nakon brušenja elektroda (slika 27). Također su na nekim mjestima vidljiva lokalna korozijska oštećenja površine što je uočljivije kod katoda od brodskog čelika.

ZAHVALA

Ovaj završni rad je financiran i izrađen u okviru institucijskog projekta *Istraživanje elektrokemijskog ponašanja i korozijske stabilnosti metala i legura* Kemijsko-tehnološkog fakulteta na čijoj se materijalnoj i financijskoj potpori zahvaljujem.

5. ZAKLJUČCI

Nakon provedenog postupka uklanjanja boje Crystal Violet iz vodene otopine metodom elektrokoagulacije s elektrodama izrađenim od aluminijske legure AA 2007, brodskog čelika i cinka, pri pH otopine 3,2, 5,5 i 7 možemo zaključiti sljedeće:

Odvijanjem postupka elektrokoagulacije, dolazi do porasta temperature otopine. Najmanji porast temperature otopine s vremenom dobiven je ispitivanjima s elektrodama od brodskog čelika, dok je najveći porast zabilježen kod mjerenja s elektrodama od Zn, što ukazuje i na najintenzivnije odvijanje reakcija na Zn elektrodama.

pH otopine raste s vremenom provođenja postupka EK. Najmanje promjene uočene su pri upotrebi Al-elektroda, dok su najveće promjene pH dobivene ispitivanjem sa Zn elektrodama.

Vodljivost otopine ne mijenja se značajno tijekom provedbe procesa EK neovisno o pH medija i o materijalu elektrode.

Najveća djelotvornost uklanjanja boje CV elektrokoagulacijom dobivena je upotrebom elektroda od brodskog čelika (preko 90 %) neovisno o pH, dok se Zn pokazao kao najlošiji materijal za uklanjanje boje CV. Provođenjem postupka s elektrodama od brodskog čelika također je primijećeno brzo postizanje visokih postotaka uklanjanja boje (nakon 15 minuta) što kod Al-elektroda i Zn-elektroda nije bio slučaj.

Najmanji gubitak mase anode dobiven je za aluminijsku, dok je najveći gubitak mase anode dobiven za cink. Masa Al katoda se također smanjuje uslijed kemijskog otapanja zbog lokalnog povišenja pH oko katoda. Promjena mase Zn i Fe katoda značajno je manja od Al katoda i ovisna je o pH medija. Kod Zn i Fe katoda zabilježen je prirast i gubitak mase ovisno o pH medija.

Popis kratica i simbola

Kratice

CV	– Crystal Violet
EK	– Elektrokoagulacija

Simboli

c	– koncentracija, mg L^{-1}
m	– masa, g
i	– gustoća struje, A cm^{-2}
E	– potencijal, V
κ	– električna provodnost, mS cm^{-1}
t	– vrijeme, min
T	– temperatura, $^{\circ}\text{C}$
R	– učinkovitost, %
pH	– mjera kiselosti otopine
Abs	– absorbancija, nm
ω	– brzina vrtnje miješala, okretaja min^{-1}
d	– udaljenost između elektroda, cm

6. LITERATURA

1. *T. S. Anantha Singh, S. Thanga Ramesh*, New trends in electrocoagulation for the removal of dyes from wastewater: a review, *Environ. Eng. Sci.* **30** (2013) 333-349, doi: <https://doi.org/10.1089/ees.2012.0417>
2. *I. Gudelj, J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan, H. Gudelj*, Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* **62** (2011) 91-100, doi: <https://doi.org/10.2478/10004-1254-62-2011-2063>
3. *C. Gil*, Toxicological effects of food additives– Azo dyes, Master's thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2014.
4. *K.-T. Chung*, Azo dyes and human health: A review, *J. Environ. Sci. Health. C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* **34**(4) (2016) 233-261. doi: 10.1080/10590501.2016.1236602.
5. *R. Al-Tohamy, S. S. Ali, F. Li, K. M. Okasha, Y. A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun*, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **231** (2022) 113160, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
6. *M. Sillanpaa, M. Shestakova*, Electrochemical water treatment methods – Chapter 2 in *Electrochemical Water Treatment Methods Fundamentals, Methods and Full Scale Applications* (2017) 47-130, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811462-9.00002-5>
7. *S. Topolnik*, Optimiranje uvjeta fotokatalitičke razgradnje azo bojila uz poli(3,4-etilendioksitiofen)/TiO₂ fotokatalizator i simulirano Sunčevo zračenje, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
8. *Y. Liu, C. Li, J. Bao, X. Wang, W. Yu, L. Shao*, Degradation of azo dyes with different functional groups in simulated wastewater by electrocoagulation, *Water* **14** (2022) 123, doi: <https://doi.org/10.3390/w14010123>
9. *A. Soldić*, Prirodne i sintetske organske boje, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2016.
10. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Azo-bojila> (17. 8. 2023.)
11. URL: <https://www.worlddyevariety.com/direct-dyes/direct-black-38.html>, (17. 8. 2023.)

12. *F. Pahović*, Antrakinonske i azo boje, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2021.
13. *A. Pavlinović*, Analiza učinkovitosti obrade komunalne otpadne vode primjenom integrirane elektrokoagulacije i prirodnog zeolita, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.
14. *N. K. Arora, J. Mishra, V. Mishra*, Microbial Enzymes: Roles and Applications in Industries. *Microorganisms for Sustainability* 11, Springer, 2020, doi:10.1007/978-981-15-1710-5.
15. *A. Kulić*, Primjena hibridnog procesa elektrokoagulacije i prirodnog zeolita u obradi kompostne procjedne vode, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2022.
16. *M. Stojanović*, Analiza utjecaja udaljenosti elektroda i dodatka elektrolita na učinkovitost obrade procjedne vode iz procesa kompostiranja primjenom integrirane elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
17. *A. Bobanović*, Analiza utjecaja brzine vrtnje miješala, dodatka zeolita i elektrolita na učinkovitost obrade procjedne vode iz kompostiranja biootpada primjenom integriranog procesa elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
18. *M. A. Elajel, A. Z. Abdullah, N. I. Basir*, Effect of operational parameters of electrocoagulation using zinc electrode on the treatability of textile wastewater electrocoagulation of textile wastewater, *J. Eng. Sci.* **18**(1) (2022) 1-15.
19. *G. Chen*, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 11-41.
20. URL: <https://www.wateronline.com/doc/pros-and-cons-of-wastewater-treatment-methods-coagulation-and-disinfection-0001> (17. 8. 2023.)
21. *S. Akter, M. B. K. Suhan, M. S. Islam*, Recent advances and perspective of electrocoagulation in the treatment of wastewater: A review, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, **17** (2022) 100643, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100643>
22. *J. R. Davis*, Alloying: Understanding the basics, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001.
23. <https://www.bug.hr/znanost/kemisar-u-kuci-74-je-li-aluminij-opasan-za-ljude> 30448, (20.8.2023.)

24. *J. Tao*, Surface composition and corrosion behavior of an Al-Cu alloy. Ph.D Thesis Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. (English). NNT : 2016PA066159. tel-01412882
25. *C. Vargel*, Corrosion of Aluminium, Elsevier, 2004. eBook ISBN: 9780080472362
25. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram (19. 8. 2023.)
26. *B. Beverskog, I. Puigdomenech*, Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C, *Corros. Sci.* **38** (1996) 2121–2135, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00067-4).
27. *A. Grgić*, Svojstva i primjena cinka i njegovih legura, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2022.
28. *S. Thomas, N. Birbilis, M. S. Venkatraman, I. S. Cole*, Corrosion of zinc as a function of pH, *Corrosion*, **68**(1) 015009-1-9, doi: 10.5006/1.3676630
29. *W. Miao, I. S. Cole, A. K. Neufeld, S. Furman*, Pitting Corrosion of Zn and Zn-Al Coated Steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) C7-C15. DOI 10.1149/1.2372691
30. *S. F. Weiss, M. L. Christensen, M. K. Jørgensen*, Mechanisms behind pH changes during electrocoagulation, *AIChE J.* **67**(1) (2021) e17384, 1-13, <https://doi.org/10.1002/aic.17384>
31. *N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J. E. Belgaied*, Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* **112**(3) (2004) 207-213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.018>
32. *G. Chen, X. Chen, P.L. Yue*. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *J Environ Eng.* **126**(9) (2000) 858-863. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:9\(858\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:9(858))
33. *S. Tchamengo, O. Kamdoun, D. Donfack, D. Babale, E. Ngameni*, Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation in the treatment of artisanal tannery effluents, *NIJOTECH* **35**(1) (2016) 219-225, <http://dx.doi.org/10.4314/njt.v35i1.29>
34. *L. Zaleschi, C. Teodosiu, I. Cretescu, M. A. Rodrigo*, A Comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation process applied for wastewater treatment, *Environ. Eng. Manag. J.* **11**(8) 1517-1525.
35. *G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris Wery, H. F. Ayedi*, Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process, *J. Hazard. Mater.* **150** (2008) 124–135, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.090>
36. *G. Mouedhen, M. Feki, M. D. Petris-Wery, H. F. Ayedi*, Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a

- better understanding of the involved phenomena, *J. Hazard. Mater.* **168** (2009) 983–991, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.117>
37. *T. S. A. Singh, S. T. Ramesh*, An experimental study of Cl reactive blue 25 removal from aqueous solution by electrocoagulation using aluminium sacrificial electrode: kinetics and influence of parameters on electrocoagulation performance, *Desalin. Water Treat.* **52** (2013) 2634-2642, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.794714>
38. *S. Svilović, N. Vukojević Medvidović, L. Vrsalović, A. Kulić*, Combining natural zeolite and electrocoagulation with different electrode materials – electrode surface analysis and Taguchi optimization, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **12** (2022) 100330, <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100330>
39. *N. Vukojević Medvidović, L. Vrsalović, S. Svilović, A. Bilušić, D. Jozić*, Electrocoagulation treatment of compost leachate using aluminium alloy, carbon steel and zinc anode, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **15** (2023) 100404, <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100404>